

ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ MgH_2 -УГЛЕРОД

Лукашев Р.В.^(а), Клямкин С.Н.^{(б)*}, Тарасов Б.П.^{(а)*}

^(а) Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432, г. Черноголовка Московской области, проспект ак. Семенова, 1

^(б) Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический
факультет, 119992, Москва, Ленинские Горы

* Факс: +7-095-9328846, тел: +7-095-9394576, E-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru

* Факс: +7-096-5155420, тел: +7-096-5221743, E-mail: btarasov@icp.ac.ru

Введение

Известно, что магний и его сплавы являются перспективными материалами для хранения водорода благодаря высокой емкости образующихся гидридов и обратимости процесса поглощения и выделения водорода. Однако медленная реакция гидрирования и высокий температурный режим (более 300°C) препятствуют использованию магния для аккумуляирования водорода. Поэтому главной задачей данного исследования является разработка методов модифицирования магния, которые позволили бы улучшить кинетику сорбции водорода и снизить температуру дегидрирования.

Среди методов, позволяющих улучшить кинетику гидрирования магния, наибольший интерес представляет механохимическая активация, которая приводит к образованию высокой концентрации дефектов и увеличению поверхности. Так, для систем на основе магния механохимическая активация приводит к заметному повышению скорости гидрирования [1]. Интересные результаты были получены в работе [2] при механохимической обработке смеси магния с графитом. Температура гидрирования таких композиций составляла менее 200°C, а пик термодесорбции смещался в область более низких температур.

Для повышения эффективности механохимической обработки при получении магний - углеродных композитов в данной работе использовался гидрид магния, который по сравнению с исходным металлом является менее пластичным и более хрупким материалом [3].

Результаты и обсуждение

В работе подробно изучены водород-аккумулялирующие характеристики четырех типов образцов: 1 – MgH_2 , 2 – MgH_2 , после механохимической активации (м/а), 3-4 – полученные высокоэнергетическим воздействием композиты MgH_2 -графит и MgH_2 -углеродные нановолокна (УНВ).

При детальном исследовании процесса взаимодействия порошков магния с водородом при различных давлениях и температурах показано, что: а) при 450°C процесс гидрирования начинается быстро и за 20-30 минут достигается степень превращения 0.80-0.85, после чего скорость поглощения водорода резко замедляется; б) изменение температуры гидрирования в интервале 300-500°C не оказывает влияния на степень превращения и сказывается лишь на скорости процесса абсорбции водорода на начальных этапах гидрирования; в) увеличение давления водорода в интервале 15-55 МПа влечет за собой ускорение процесса абсорбции только на начальном этапе гидрирования.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса гидрирования магния является диффузия водорода через слой образующегося гидрида.

Для оценки возможности протекания фазовых превращений в системе MgH_2 -графит была проведена обработка смесей в квази-гидростатических условиях высоких давлений и температур (3 ГПа, 800°C, 1 ч). Оказалось, что в результате такого воздействия не образуются карбид магния и соединения внедрения магния в графит. При этом была обнаружена фаза высокого давления γ - MgH_2 , причем предварительная механохимическая обработка способствует образованию данной метастабильной фазы в большем количестве. При механохимической обработке на планетарной шаровой мельнице смеси гидрида магния с графитом так же не было обнаружено образования новых соединений.

Проведенные исследования показали, что механохимическая обработка приводит к существенному увеличению удельной поверхности получаемых композитов по сравнению с исходными гидридом магния и графитом (табл. 1).

Таблица 1. Удельная поверхность исходных материалов и полученных композитов.

Состав	Удельная поверхность, м ² /г
Mg	0.1
MgH ₂	1.7
графит	7
MgH ₂ м/а	6.2
MgH ₂ :графит (1:1) м/а	63

На рис. 1 представлены результаты, полученные при термическом разложении образцов методом длительной выдержки при фиксированной температуре. Видно, что при температурах 150 и 250°C давление водорода, выделенного образцами, подвергнутыми механохимической обработке, существенно превышает давление водорода, десорбированного из необработанного порошка MgH₂. Особенно этот эффект заметен для образцов, содержащих графит.

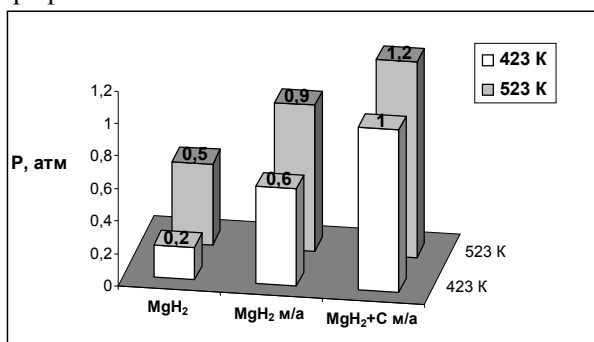


Рис. 1. Результаты дегидрирования при 150 и 250°C.

При гидрировании образцов после термического разложения (рис. 2) отмечалось увеличение скорости сорбции водорода образцами после механохимической активации (м/а) с графитом, по сравнению с магнием, полученным в результате десорбции водорода при термическом разложении из необработанного гидрида MgH₂.

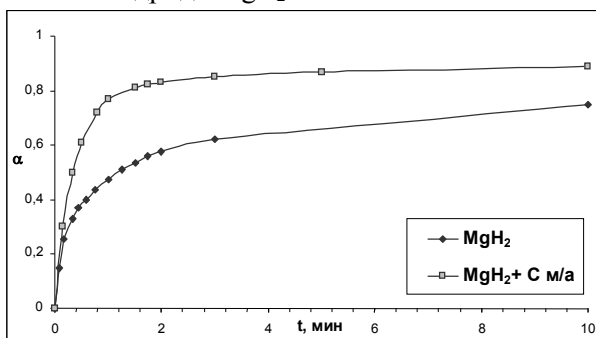


Рис. 2. Зависимость степени превращения (α) реакции гидрирования магния от времени при 330°C для образцов после термического разложения.

В качестве углеродного компонента для получения MgH₂–углеродных композитов в работе так же использовались углеродные нановолокна (УНВ), которые в смеси с MgH₂ в течение 1 часа подвергали механохимической обработке. Для полученных композитов степень аморфизации углеродного компонента оказалась существенно выше, чем для композитов MgH₂–графит, что вероятно связано с различием в механизмах их разрушения при обработке. Давление водорода выделенного такими композитами при термическом разложении при температуре 250 и 330°C так же превышало давление водорода, десорбированного из необработанного гидрида магния.

Выводы

Исследованы закономерности протекания реакции гидрирования магния в интервале температур от 410°C и 450°C и давлений от 15 до 55 МПа.

Исследовано взаимодействие в системе MgH₂–графит в квазигидростатических условиях (3 ГПа, 800°C, 1 ч). Показано, что такая обработка не приводит к образованию новых химических соединений, обнаружено образование метастабильной фазы высокого давления.

В результате механохимической активации получены композиты MgH₂–графит и MgH₂–УНВ. Показано, что механохимическая обработка смесей гидрида магния с углеродом не только оказывает влияние на кинетические параметры десорбции водорода, но и приводит к снижению термической стабильности гидридной фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-03-32568) и ОХНМ РАН (тема №8).

Литература

1. Zaluska A., Zaluska L., Strom-Olsen J.O. J. Alloys Comp. 1999; 288: 217-225.
2. Imamura H., Tabata Sh., Sakata Y. et. al. J. Alloys Comp. 2002; 330: 579-583.
3. Klyamkin S.N., Tarasov B.P., Straz E.L., Lukashev R.V., Gabis I.E., Evard E.A., Voyt A.P. Ball milling synthesis and properties of hydrogen sorbents in magnesium hydride - graphite system. Альтернативная энергетика и экология. 2005; 4(1): 5-7.